

DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION A UN BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

②② Date de dépôt 17 février 1972, à 16 h 17 mn.
④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 39 du 28-9-1973.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.) C 11 d 3/00//D 06 I 1/00.

⑦① Déposant : Société dite : UNILEVER N.V., résidant aux Pays-Bas.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

⑤④ Composition détergente en poudre pour le lavage des tissus.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle :

⑥① Références du brevet principal : Brevet d'invention n. 70.21780 du 12 juin 1970.

⑥② Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

Le brevet principal concerne des procédés de lavage et compositions de lavage.

La demanderesse envisage que les compositions de détergent non ionique et de solvant du brevet principal ainsi que les compositions de détergent non ionique et de solvant faisant l'objet de la présente invention peuvent être utilisées de manière générale pour le nettoyage des tissus.

Suivant l'un de ses aspects, l'invention a pour objet un procédé de nettoyage, suivant lequel on traite le tissu à nettoyer au moyen d'une composition de détergent non ionique et de solvant conforme à l'invention du brevet principal ou d'une composition de détergent non ionique et de solvant conforme à la présente invention, en l'absence sensible d'eau. Un tel procédé pourrait être appliqué dans les blanchisseries industrielles et pour certaines techniques spéciales, par exemple l'élimination des taches lors du nettoyage à sec.

Suivant un autre aspect, l'invention a pour objet l'extension de la catégorie des solvants utilisés suivant le brevet principal de manière à y inclure certains esters aliphatiques déterminés et alcools aliphatiques déterminés tels que le n-décanol.

Des esters aliphatiques utiles sont les esters d'acides aliphatiques monocarboxyliques ou les esters complets d'acides aliphatiques polycarboxyliques, ces esters comportant de 6 à 24 atomes de carbone par molécule, et de préférence 6 à 8 atomes de carbone par radical ester, de même que les esters aliphatiques de polyols, ces esters comportant au moins 15 atomes de carbone par molécule.

Les esters préférés comptent 6 à 8 atomes de carbone par radical ester dans la molécule, comme illustré ci-après.

| 30 | Type d'ester carboxylique | Nombre d'atomes de carbone par molécule de l'ester préféré |
|----|------------------------------|--|
| | | |
| | Monoester | 6 à 8 |
| | Diester | 12 à 16 |
| | Triester | 18 à 24 |

Les esters préférés sont certains esters dicarboxyliques d'une volatilité relativement faible, propres à être incorporés à des compositions détergentes sans que des emballages spéciaux soient nécessaires.

Les esters spécialement préférés sont l'adipate de di-n-propyle et l'adipate de di-n-butyle.

A l'exception du solvant les constituants de la composition de la présente invention correspondent à ceux de la composition faisant l'objet du brevet principal...

- En conséquence, la composition comprend comme premier
- 5 constituant
- (a) 5 à 40% d'un détergent non ionique dans la molécule duquel 5 à 15 unités d'oxyde d'éthylène sont condensées avec un radical hydrophobe, comme second constituant
- (b) 25 à 80% d'un adjuvant actif, comme troisième constituant
- 10 (c) 1 à 35% d'un solvant de nettoyage organique aliphatique non toxique, peu volatil et peu inflammable choisi parmi
- (1) les esters d'acides aliphatiques monocarboxyliques et les esters complets d'acides aliphatiques polycarboxyliques, ces esters comprenant de 6 à 24 atomes de carbone par molécule et de préférence 6 à 8 atomes de carbone
- 15 par radical ester;
- (2) les esters aliphatiques de polyols, ces esters comportant au moins 15 atomes de carbone par molécule;
- (3) les alcools aliphatiques ayant environ 10 atomes de
- 20 carbone,
- étant entendu que le poids du détergent non ionique est supérieur à celui du solvant.

Le solvant peut éventuellement être associé à un véhicule ou support qui l'adsorbe.

- 25 De manière générale, tous les constituants cités dans le brevet principal comme convenant pour les compositions qu'il a pour objet sont utiles pour les compositions de la présente invention, à la condition évidemment que le solvant aromatique soit remplacé par un solvant aliphatique indiqué ci-dessus.

- 30 En plus des adjuvants actifs spécifiquement mentionnés dans le brevet principal, il est possible d'utiliser avec succès l'acide carboxyméthylloxysuccinique, l'acide tétrahydrofuranne tétracarboxylique, l'acide dipicolinique et l'acide oxydiacétique
- 35 sous la forme de leurs sels suffisamment solubles pour atteindre une concentration de 0,1% ou davantage dans le bain de lavage.

Tous ces adjuvants actifs sont des séquestrants organiques. Il est évident qu'on peut également employer des adjuvants actifs précipitants organiques appropriés.

- 40 Par "adjuvants actifs" on entend aussi les adjuvants actifs séquestrants et précipitants minéraux, par exemple les

silicates minéraux solubles de la classe des orthosilicates ou métasilicates neutres ou alcalins, les pyrophosphates et orthophosphates et le carbonate de sodium.

- 5 Outre les adjuvants indiqués dans le brevet principal, les compositions de l'invention peuvent contenir aussi avec avantage des améliorateurs de mousse, comme les oxydes d'amines et leurs éthoxylates, et en particulier l'oxyde des amines diméthylées du suif durci.

- 10 Dans la description, tous les pourcentages sont donnés sur la base du poids total de la composition.

EXEMPLE 1.-

Dans cet exemple, la technique expérimentale est la suivante.

Technique expérimentale

- 15 Lavage du tissu d'essai

- On souille uniformément au moyen d'huile moteur usagée, appliquée à l'aide d'un bain et d'un rouleau, un tissu de Dacron et de coton 65/35 rendu infroissable par un apprêt à la résine, mais exempt d'apprêt antisalissures. Les dimensions de l'échantillon de tissu sont 229 mm x 89 mm et son taux de salissures est de 21,8%.

Conditions de lavage

- 25 Lavage à l'appareil connu sous le nom de Terg-O-Tometer à 50°C et 50 tours par minute dans de l'eau d'une dureté de 18° hydrotimétriques.

Concentration en produit de lavage:

5 %

Composition du produit de lavage

| | <u>constituant</u> | <u>%</u> |
|----|--|----------|
| 30 | Produit vendu sous le nom de Tergitol 15-S-9 (a) | 16 |
| | Tripolyphosphate de sodium | 40 |
| | Sulfate de sodium | 17 |
| | Silicate de sodium alcalin | 7 |
| | Savon de sodium (à base d coprah) | 1 |
| 35 | Carboxyméthylcellulose sodique | 0,6 |
| | Solvant | 5 |
| | Agents fluorescents, parfums, supplément d'eau etc. q.s.p. | 100 |

- 40 (a) Détergent non ionique résultant de la condensation de 1 mole d'alcool secondaire

Concentration en produit de lavage:Composition du produit de lavage (suite)

en C₁₁-C₁₅ avec en moyenne 9 moles
d'oxyde d'éthylène (Union Carbide).

- 5 L'échantillon témoin est lavé avec la poudre de base
en concentration de 5%, mais sans solvant.

Mesure de la détergence

- On observe la détergence par mesure de la réflectance.
La nature des solvants utilisés et le pourcentage d'amélioration
10 de la détergence due à l'addition de solvant figurent dans le
tableau suivant.

T A B L E A U I

| | | <u>di- méthyle</u> | <u>di- éthyle</u> | <u>di-n- propyle</u> | <u>di-n- butyle</u> | <u>di-n- amyle</u> |
|----|--------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|
| 15 | oxalate de | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | malonate de | 0 | 0 | 41,8 | 50,3 | 26,0 |
| | succinate de | 0 | 0 | 43,7 | 28,1 | 23,1 |
| | glutarate de | 0 | 5,3 | 53,2 | 46,6 | 18,4 |
| | adipate de | 0 | 17,0 | 42,0 | 47,2 | 18,7 |
| 20 | pimélate de | 1,0 | 50,3 | 47,1 | 30,8 | 8,8 |
| | subérate de | 0,5 | 36,5 | 25,5 | 16,8 | 15,3 |
| | azélate de | 30,5 | 39,5 | 20,6 | 9,5 | 3,0 |
| | sébaqate de | 33,4 | 18,3 | 7,1 | 12,7 | 1,5 |

- Ces résultats montrent nettement l'avantage résultant de
25 l'incorporation de diesters d'acides aliphatiques dicarboxyliques
comportant au total 12 à 16 atomes de carbone.

| | | <u>méthyle</u> | <u>éthyle</u> | <u>n-propyle</u> | <u>n-butyle</u> | <u>n-amyle</u> |
|----|-------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------|----------------|
| | acétate de | 0 | 0 | 0 | 15,7 | 33,2 |
| | propionate de | 0 | - | - | 44,8 | 48,1 |
| | | <u>di- méthyle</u> | <u>di- éthyle</u> | <u>di-n- butyle</u> | <u>di-n-octyle</u> | |
| 30 | maléate de | 0 | 0 | 31,3 | - | |
| | fumarate de | 0 | 0 | 11,2 | 9,9 | |
| 35 | citrate de triéthyle | | 0 | | | |
| | citrate de tri-n-butyle | | 16,8 | | | |
| | triacétate du glycérol | | 0 | | | |
| 40 | tributyrate du glycérol | | 12,1 | | | |

Pour les esters d'acides aliphatiques monocarboxyliques, il se révèle nécessaire que la molécule contienne au moins 6 atomes de carbone.

Pour les esters de polyols, il se révèle que le nombre minimum nécessaire d'atomes de carbone par molécule est de 15. Les résultats sont semblables dans le cas des esters de l'éthylène-glycol et du propylèneglycol.

Pour les esters d'acides tricarboxyliques, le nombre minimum nécessaire d'atomes de carbone dans la molécule se révèle être de 18.

EXEMPLE 2.-

Des expériences semblables à celles décrites dans l'exemple 1 montrent que les monoalcools aliphatiques ayant environ 10 atomes de carbone exercent un effet de solvant sensible. Le n-décanol donne des résultats particulièrement bons. Le mode opératoire est le suivant.

Lavage du tissu d'essai

Comme dans l'exemple 1

Conditions de lavage

| | | |
|----|------------------------------|--|
| 20 | Charge de tissu | 1,135 kg de toile de coton propre (7 pièces de 0,84 mètre carré) |
| | Rapport bain/tissu | 56/1 |
| 25 | Machine à laver | Whirlpool RCA (Etats-Unis d'Amérique) |
| | Agitation | Intense |
| | Cycle de lavage | Normal |
| 30 | Température de lavage | Chaud (50°C) |
| | Durée de lavage | 14 minutes |
| | Volume d'eau | Maximum (53 litres) |
| | Dureté de l'eau | 180 ppm, Ca/Mg = 2/1 |
| | <u>Conditions de rinçage</u> | |
| 35 | Température de rinçage | Froid (20 à 25°C) |
| | Durée de rinçage | 2 minutes |

Concentration en produit de lavage

Le bain comprend 0,15% d'une poudre de base à 16% de détergent non ionique et 50% de tripolyphosphate de sodium, le reste étant du sulfate de sodium et la teneur en alcool du produit étant de 5%.

Mesure de la détergence

On sèche les tissus d'essai au tambour. On mesure la réflectance à l'aide d'un réflectomètre Elrepho utilisant la lampe à filament de tungstène munie du filtre vert (n° 3).

5 On mesure également la détergence par extraction par solvant et on trouvera dans le tableau II ci-après les résultats quantitatifs de l'extraction pour les tissus traités.

10 Le détergent non ionique et le solvant utilisés de même que l'accroissement du pourcentage de détergence dû à l'addition du solvant figurent dans le tableau II.

T A B L E A U II

| | Alcool 5% | <u>Détergence</u> | | | Accroissement dû à l'Alfol |
|----|--|-------------------|----------------------------|-------------|----------------------------|
| | | Extraction | Accroissement dû à l'Alfol | Réflectance | |
| 15 | | | | | |
| | Non ionique uniquement (Tergitol 15-8-9) | 22,2 | - | 10,2 | - |
| 20 | Alfol 6 * | 29,6 | 7,4 | 13,1 | 2,9 |
| | Alfol 8 | 28,3 | 6,1 | 11,4 | 1,2 |
| | Alfol 10 | 63,4 | 41,2 | 31,0 | 20,8 |
| | Alfol 12 | 47,3 | 25,1 | 24,3 | 14,1 |

25 * Les Alfols sont des alcools primaires linéaires produits par le procédé Ziegler et vendus par Condea.

Ces résultats montrent l'accroissement marqué de la détergence consécutif à l'addition d'un alcool aliphatique ayant environ 10 atomes de carbone.

REVENDICATIONS

1. Composition de lavage en particules selon la revendication 1 du brevet principal n° 7021780 comprenant, sur base de son propre poids:

- 5 (a) 5 à 40% d'un détergent non ionique dans la molécule duquel 5 à 15 unités d'oxyde d'éthylène sont condensées avec un radical hydrophobe;
- (b) 25 à 80 % d'un adjuvant actif;
- 10 (c) 1 à 35% d'un solvant organique de nettoyage, non toxique, peu volatil et peu inflammable, le poids du détergent non ionique étant supérieur à celui du solvant, caractérisé par le fait que le solvant est totalement aliphatique et choisi parmi
- 15 (1) les esters d'acides aliphatiques monocarboxyliques et les esters complets d'acides aliphatiques polycarboxyliques, ces esters contenant 6 à 24 atomes de carbone par molécule et de préférence 6 à 8 atomes de carbone par radical ester,
- 20 (2) les esters aliphatiques de polyols, ces esters contenant au moins 15 atomes de carbone par molécule,
- (3) les alcools aliphatiques ayant environ 10 atomes de carbone.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le solvant est l'adipate de di-n-propyle ou l'adipate de di-n-butyle.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le solvant est un ester plastifiant.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 1 à 3, caractérisée par le fait que le solvant est associé à un véhicule adsorbant.